Ueber Tragant.

Ein Beitrag
zur Kenntnis der Pflanzenschleime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät II

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wolfram E. Dreyfus, B. A.

aus New-York.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1

1900.

Ueber Tragant.

Ein Beitrag
zur Kenntnis der Pflanzenschleime.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät II
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wolfram E. Dreyfus, B. A.
aus New-York.

ACAD. LUDD. BAT. BIBL.

München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1
1900.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0050

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Herrn Hofrat Professor Dr. Albert Hilger, meinem hochverehrten Lehrer, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, spreche ich meinen innigsten Dank aus.

Die Thatsache, dass die sogenannten „Colloide“ der organischen Natur sogar bis auf den heutigen Tag im allgemeinen bei den Chemikern so wenig Beachtung gefunden haben, trotz der grossen Errungenschaften auf demjenigen Teile der organischen Chemie, dem diese Stoffe angehören, hat seinen Grund wohl hauptsächlich darin, dass der Mangel ihrer Krystallisierbarkeit wenig zur Forschung anstachelt. Dazu kommt bei einigen dieser Körper, wie z. B. beim Tragant, das Fehlen irgend eines indifferenten Lösungsmittels. Treffend spricht sich Franz Hofmeister[1]) über diese beiden Punkte aus, wie folgt: „Die Neigung colloider Körper, durch scheinbar ganz unbedeutende Anlässe, z. B. durch den Wasserverlust beim Eintrocknen oder durch den Einfluss chemisch sonst indifferenter Stoffe, der coagulierenden Fermente, in unlösliche, aber quellbare Substanzen überzugehen, scheint mir für ihre Charakterisierung wichtiger, als der angebliche Mangel an Krystallisierbarkeit, welcher, soweit er überhaupt besteht, als eine Folge dieses Verhaltens, nicht aber als eine den Colloidstoffen als solchen innewohnende Eigenschaft aufzufassen ist. Dass diese Neigung gerade auch den chemischen Stoffen zukommt, welche an dem Aufbau der tierischen und pflanzlichen Gewebe wesentlich Anteil haben, kann kein zufälliges Zusammentreffen sein. Die Existenz von Stoffen, welche an sich löslich, leicht in unlösliche, quellbare Verbindungen übergehen, ist

1) Zeitschr. für physiol. Chemie XIV, pag. 165.

eine notwendige Vorbedingung des Aufbaues der Zelle und somit allen organischen Lebens. So erhält auch der künstliche, physikalisch kaum mehr haltbare Gegensatz von „Colloid“ und „Krystalloid“ eine physiologische Bedeutung. Denn gerade jene Eigenschaft der Colloide, welche sie zum Aufbau der Organismen befähigt, ihre leichte Überführbarkeit in unlösliche aber quellbare Verbindungen, ist eines der wichtigsten Hindernisse, welches sich ihrer Gewinnung in krystallinischer Form entgegenstellt.“

Bereits aus dem Jahre 1844 liegt eine für die damalige Zeit klassische Arbeit vor: „Über Pflanzenschleim und Bassorin“ von Dr. C. Schmidt[1]), die unter Justus Liebigs Leitung in Giesen entstanden ist. Die Resultate seiner Arbeit fasst Schmidt mit den folgenden Worten zusammen: „Das Stärkemehl oder Gummi ist gewissermassen das Proteïn der Kohlehydrate, der Stoff, der mit einer grösseren oder geringeren Quantität von Salzen (Kalksalze, phosphorsaurem Kalk) unter anderem die sogenannten Pflanzenschleime der Chemiker bildet, deren besondere untergeordnete Eigentümlichkeit durch die Qualität und Quantität letzterer bedingt werden. Wir sehen diese Substanz, mag man sie nun Stärkemehl, Gummi oder sonst wie nennen, einerseits durch Aufnahme der Elemente des Wassers Traubenzucker, anderseits durch Austreten derselben Holzfaser bilden, jenen als veränderlichstes, diesen als beständigstes Endglied der Reihe. Zwischen beiden und dem Mittelgliede finden sich, je nach der Entwicklung der Zelle, die mannigfachsten, stetig fortlaufenden Übergänge. Als solche Übergange von Stärkemehl zur Holzfaser wären nun die sogenannten Pflanzenschleime, Bassorin, Cerasin, Prunin etc. zu be-

1) Annalen 51 pag. 29.

trachten.“ Schmidt, der auch den Tragant untersucht hat, fand bei der Hydrolisierung desselben Traubenzucker und kommt für den Tragantschleim, das sogenannte „Bassorin“, zu dem Schlusse, dass derselbe ein Pflanzenschleim ist, und zwar scheine derselbe gleichsam den Uebergang von Gummi zur Holzfaser zu bilden. Weiter meint Schmidt, dass diese Pflanzenschleime etc. zur erspriesslichen Charakterisierung während der Entwicklung der Pflanzenzelle innerhalb der jährlichen Vegetationsperiode zu untersuchen seien; dabei müssten sich zahlreiche continuierliche Übergänge nachweisen lassen; es wäre dies namentlich im Frühjahr an den sogenannten Cambiumzellen unserer Bäume möglich. Die Untersuchungen dieser Stoffe sind aber leider nicht in der von Schmidt vorgezeichneten Weise weitergeführt worden und die Folge davon ist, dass wir über die eigentliche Natur dieser Körper trotz der grossen Fortschritte der chemischen Wissenschaft wenig wissen. Der Forscher auf diesem Gebiete muss den Pflanzenphysiologen und Chemiker in seiner Person vereinigen. Frémys[1]) Untersuchungen auf diesem Gebiete sind wohl die umfangreichsten, aber auch zugleich diejenigen, die uns keinen Schritt zur Erkennung des wahren Charakters dieser für den Haushalt der Natur so wichtigen Substanzen weiter gebracht haben. Nach ihm haben die Pectinstoffe wasserärmere Formeln als die Kohlenhydrate. Er unterscheidet nicht weniger als acht Pectinsubstanzen und befasst sich hauptsächlich mit Aufstellung von Formeln. Chodnew[2]) in einer Abhandlung „Pectin, Pectinsäure und Metapectinsäure“ folgt Frémy und findet unter seinen untersuchten Substanzen eine Reihe von fünf Körpern, welche im

1) Ann. chim. et de Phys. 24. (3.)
2) Liebigs Annalen 51 pag. 355.

innigsten Zusammenhang miteinander stehen sollen, nämlich:

Fruchtmark	= $C_{28}H_{22}O_{22}$
Pectin	= $C_{28}H_{21}O_{24}$
Pectinige Säure	= $C_{28}H_{21}O_{25}$
Pectinsäure	= $C_{28}H_{20}O_{26}$
Überpectinsäure	= $C_{28}H_{19}O_{27}$

Beim Behandeln von Pectin mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien geht Pectin in Pectinsäure über, unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kochendem, unlöslich in Alkohol und Äther. Die pectinsauren Alkalien sind wasserlöslich, die übrigen Salze bilden unlösliche Gallerten. Nach Frémy hat die Pectinsäure die Zusammensetzung $C_{16}H_{22}O_{15}$, die Bariumverbindung ist $BaC_{16}H_{20}O_{15}$; nach Chodnew die Säure $C_{14}H_{20}O_{13}$, das Barytsalz $BaC_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 120°). Letzteres müsste demnach ein basisches Salz sein, etwa $Ba\begin{matrix}C_{14}H_{19}O_{13}\\OH\end{matrix}$. Giraud[1]), ein Schüler Frémys, begann eine Untersuchung über die Pflanzenschleime und gibt für den Tragant folgende Resultate: Er enthält mehr als die Hälfte eines in Wasser unlöslichen Pectinkörpers, der vielleicht mit der Pectose von Frémy identisch sei, und welcher durch heisses Wasser oder besser 1procentige heisse Salzsäure in Pectin verwandelt wird. Alkalien führen dieses Pectin wie das gewöhnliche, in Pectinsäure und Metapectinsäure über. Die Pectinsäure und ihr Blei und Baryumsalz haben dieselbe Zusammensetzung, wie die Pectinsäure und ihre Salze aus den Früchten. Der Tragant besitze folgende Zusammensetzung:

Wasser	20 Teile
Pectinkörper	60 „

1) Ref. Berichte 8 pag. 340; Comptes rend. 80, 477.

Löslicher Gummi . . .	8—10	Teile
Cellulose	3	„
Stärke	2—3	„
Mineralstoffe	2	„
Stickstoff	Spuren.	

Es finden sich in der Arbeit keine Beweise für diese Behauptungen. Auch ist nicht angegeben, welche Tragantsorte untersucht wurde und wie die Zahlen gefunden wurden. Pohl[1]) in einer Arbeit „Über die Fällbarkeit colloïder Kohlenhydrate durch Salze" kommt zu dem Schlusse, dass neben dem mit Ammonsulfat fällbarem Kohlehydrat kein zweites, etwa Arabin, in Lösung sei, wie vorher von Guérin-Vary[2]) behauptet wurde; der Tragant enthalte ein Kohlehydrat sui generis, das sich vom Arabin, abgesehen von seiner geringen Löslichkeit, durch seine Fällbarkeit mit Ammonsulfat unterscheide. Weiter behauptet Pohl, dass der Tragant, ebenso wie arabischer Gummi, löslich sei, aber schwer löslich, etwa im Verhältnis 1:1000. Hans von Sandersleben[3]) hat den aus Tragant entstehenden Zucker als Arabinose erkannt. Nach ihm besteht das Tragantgummi bis etwa zur Hälfte aus Arabinsäure, in ihm sei ein Teil der Arabinsäure (zumeist an Basen gebunden) in löslicher Form vorhanden, ein anderer Teil aber in unlöslicher, die als Metaarabin, Cerasin, Tragantin etc. bezeichnet wird. Reichhard[4]) kommt in seinen Untersuchungen zu dem Schlusse, dass die Pectinkörper wirkliche Kohlehydrate seien und glaubt, dass der Überschuss an Sauerstoff, den die meisten mit den Pectinkörpern sich beschäftigenden Chemiker gefunden, darauf zurückzuführen sei, dass die untersuchten

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie XIV.
2) Ann. de chim. et de phys. 1832, 2. Serie, 49. Bd., pag. 248.
3) Sachses phytochemische Untersuch. I.
4) Annalen 175, pag. 205.

Körper Gemenge gewesen seien von wirklichen Kohlehydraten mit wasserstoffärmeren Stoffen. In der neueren Literatur begegnen wir einer Arbeit[1]) „Untersuchungen über Pectinstoffe, Cocoschalen, Oxycellulose“ von Tollens. Die Untersuchungen erstrecken sich auf Apfelpectin, Kirschenpectin, Rhabarberpectin, Johannisbeerpectin, Reineclaudenpectin und Steckrübenpectin. Die Hauptresultate der Arbeit sind wie folgt zusammengefasst:

1. Das Verhältnis von H:O in den Pectinsubstanzen weicht so wenig von demjenigen, welches sich im Wasser oder in den Kohlehydraten findet, nämlich H_2:O oder 1:8 ab, dass man keinen Grund hat, sie nicht zu den Kohlehydraten zu rechnen; die Pectinarten sind also Kohlehydrate und sie stehen den Pflanzenschleimen sehr nahe; ob sie mit letzteren identisch sind, ist noch nicht zu unterscheiden.

2. Die Pectinsubstanzen liefern wie andere Polykohlehydrate, z. B. die Pflanzenschleime bei der Hydrolyse verschiedene reduzierende Zuckerarten, wovon Galactose und Pentosen positiv nachgewiesen sind.

3. Die Menge der einzelnen Zersetzungsprodukte, welche bei der Hydrolyse auftreten, ist bei verschiedenen Pectinarten verschieden.

Nachdem also bereits mannigfache Untersuchungen über Pectinstoffe, Pflanzenschleim und Tragant vorliegen, soll es Gegenstand folgender Arbeit sein, zunächst den Tragantgummi einer Neuuntersuchung zu unterwerfen und zwar an der Hand der uns durch die neuere Forschung gegebenen Hilfsmittel. Es wäre wohl höchst interessant, die Untersuchung dieses Körpers nach der bereits von Schmidt[2]) angedeuteten Weise vorzu-

1) Annalen 286 Heft 3, ebenso Dissertation Tromp de Haas Göttingen 1894.

2) Liebigs Annalen 51 pag. 33.

nehmen; allein dies müsste an Ort und Stelle geschehen, wo die Bildung des Gummis von Stufe zu Stufe beobachtet werden könnte. Eine solche Untersuchung würde allmählich mehr Licht auf die Bedeutung dieser Stoffe im Pflanzenreiche werfen und insbesondere ihre Verwandtschaft zu ähnlichen Substanzen aufklären.

Entstehung des Gummis in der Pflanze.

Während man früher alle Gummiarten für Sekretionsprodukte der Pflanze hielt, haben verschiedene Forscher in den drei letzten Dezennien bestimmt bewiesen, dass einige derselben durch eine chemische Metamorphose aus ganzen Geweben entstehen, vorzugsweise aus den Zellwänden. Wiesner[1]) hat an dem Gummi der Moringa pterygosperma deutliche Strukturverhältnisse wahrgenommen und als Zellwände mit eingeschlossenen Stärkekörnchen und anderen Inhaltsstoffen der Pflanzenzellen erkannt. Hugo von Mohl[2]) hat nachgewiesen, dass auch der Tragant die Strukturverhältnisse der Zellwände noch besitzt und Wiegand[3]) hat für den Kirschgummi dieselbe chemische Umwandlung aus Zellwänden nachgewiesen. Während also bewiesen ist, dass die Gummiarten durch rückschreitende Metamorphose der Zellmembran, also durch einen pathologischen Vorgang entstehen, so ist für den Tragant speziell festgestellt, dass derselbe durch Metamorphose der Membranen im Mark und den Markstrahlen hervorgeht. Das Gummi arabicum und der Kirschgummi andererseits entstehen durch Vergummung der Membranen der peripherischen Schichten des Bastprosenchyms. Die Umwandlung der Cellulose in Gummi und Schleim geht

1) Wiesner, „Die technisch verwendeten Gummiarten“ pag. 15.

2) Bot. Zeitschr. 1857 pag. 32.

3) Desorganisation der Pflanzenzellen, Pringsheims Jahrb. f. wissenschaftl. Bot. III, pag. 436 ff.

auch ohne vollständige Metamorphose vor sich, z. B. bei der Verschleimung der Algenzellfäden wird nur eine Schichte der Membran verändert. Nach Frank[1]) entsteht auch der Quitten- oder Leinsamenschleim durch Verschleimung nur der sekundären Membran der Epidermiszellen. Zu den Pflanzenschleimen, die scheinbar ohne jede direkte Beteiligung der Membran entstehen, gehören das Carageen, die Ulmenrinde, Salep etc., in denen die Schleime entweder alle Zellen der Gewebe erfüllen oder nur auf einzelne grosse Zellen beschränkt sind. Dasjenige Gummi endlich, welches bei Verwundung der Gefässe zur Vernarbung aus letzteren ausfliesst, entsteht ebenfalls nicht durch Vergummung der Membran, sondern wird in Form von Tropfen von denselben abgesondert. Bei der Bildung des Tragants sind nicht nur die Zellhäute, sondern auch die Stärkekörper, welche vorher in dem Gewebe abgelagert waren, beteiligt und in geringerer Menge noch im Tragant erhalten geblieben. Den Gummiarten und Schleimen reihen sich die Pectinstoffe an, über deren Bedeutung in der Pflanze man heute noch wenig weiss.

Die mir zur Verfügung stehenden Tragantsorten, über deren Herkunft ich nur so viel ausfinden konnte, dass sie „Syrischer Tragant“ wären, bestanden aus (No. V und IV) gelblich gefärbten bis dunkelbraunen, klumpigen Stücken. Letztere Varietäten fliessen freiwillig aus den Stämmen der strauchartigen Astragalusarten aus. No. II von sämischweisser Farbe und von schöner, blätteriger Form entsteht aus künstlichen Einschnitten, während die Sorte No. I, als „beste“ bezeichnet, eine beinahe rein weisse Farbe hatte, von fadenförmiger Struktur und im Handel als „Vermicelli“ bezeichnet wird. Letzterer tritt aus Stichwunden heraus.

1) Ber. d. Deutsch. bot. Gesellsch. II. (1884), 322.

No. III war ebenfalls Blättertragant von braungelber Farbe und muschelartigen Formen. Die reinweissen Blättertragante und „Vermicellis“ sind durchaus nicht die „besten“, da sie weniger dicht als die andern sind und die mikroskopische Beobachtung [1]) zeigt, dass ihre Substanz nicht weniger als die gelben gefärbt sind, und dass ihre weisse Farbe nur durch reichliche lufterfüllte Zellen hervorgerufen wird. Auch hat die folgende Untersuchung ergeben, dass z. B. der von mir bearbeitete Fadentragant beinahe doppelt so viel Feuchtigkeit enthält als z. B. die Sorte No. V, was auch dazu beiträgt, das ganze Gefüge des Gummis lockerer zu gestalten und die Lichtstrahlen besser hindurch zu lassen und eine hellere Farbe zu bedingen. Trotzdem wurde zur chemischen Untersuchung soweit nur der weisse, fadenförmige Tragant verwendet, da die anderen Sorten häufig durch Rinden- und Holzstückchen, welche von den Stammpflanzen herrühren, verunreinigt wird.

Ich hielt es zunächst für angezeigt, mittelst neuerer, schärferer Methoden, soweit als möglich, die einzelnen Bestandteile und Beimischungen des Tragants, wenigstens einer Sorte, erschöpfend quantitativ zu bestimmen, um alsdann, wenn vielleicht auch spekulativ, Rechenschaft über die Zusammensetzung des eigentlichen dem Tragant angehörenden und als „Bassorin“ bezeichneten Körpers geben zu können.

Löslichkeit des Tragants.

Es galt zunächst Klarheit in die sich vielfach widersprechenden Behauptungen betreff die Löslichkeit des Tragants zu bringen. Die bisherige Annahme, dass der Tragant aus mindestens zwei physikalisch und chemisch verschiedenen Körpern bestünde, von denen der eine

1) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs pag. 53.

wasserlöslich sei und als „Arabin“ bezeichnet wurde, der andere dagegen wasserunlöslich und „Bassorin“ genannt wurde, könnte an dem Fadentragant, als dem homogensten am besten demonstriert werden. Es wurden in Mischcylindern von einem Gramm bis zu fünf Gramm des Pulvers in je einem Liter Wasser suspendiert und gehörig durchgeschüttelt. Nach drei- bis viermonatlichem Stehen, unter häufigem Schütteln, teilte sich die Flüssigkeit immer noch in zwei Teile, einer durchsichtigen oberen, filtrierbaren und unteren trüben, nicht filtrierbaren. Auch Versuche, Lösungen von 1:1000 im siedenden Wasserbade herzustellen, gelangen nicht; nach dem Erkalten der Flüssigkeit trat immer wieder ein Absetzen ein. Eine gewogene Menge der filtrierten oberen Schichte wurde in einer tarierten Platinschale auf dem Wasserbade scharf zur Trockene eingedampft. Es hinterblieben nur 0,06 pCt. Trockenrückstand. Derselbe bestand neben Stärke, deren Struktur am Boden des Platingefässes noch deutlich wahrnehmbar war, etwas Invertzucker und Kaliumchlorid. Die filtrierte Lösung des längere Zeit im siedenden Wasserbade behandelten Tragants enthielt 2—3 pCt. Trockenrückstand und zwar, wie die Untersuchung ergab, grösstenteils Stärke. Man kann also behaupten, dass diese Sorte Tragant, welche auch von dem Deutschen Arzneibuch, dritte Ausgabe, verlangt wird, neben den Verunreinigungen, als Stärke, Cellulose, anorganischen Bestandteilen etc., aus „Bassorin“ besteht, wenn man letzteren Ausdruck beibehalten will.

Reaktionen des Tragants.

Die Tragantschleime der fadenförmigen und blätterigen Sorten reagieren vollständig neutral und selbst Schleime, die vier bis fünf Monate in Stehcylindern, nur mit Glasplatten bedeckt, gestanden haben, zeigten noch neutrale Reaktion. Die Knollentragante dagegen reagieren sauer.

Von einer Verfälschung des Tragants kann nicht die Rede sein; es könnte höchstens der Knollentragant, der in den Gewerben viel verwendet wird, mit Senegalgummi gemischt sein. Doch die längst bekannten Reaktionen mit Bleiessig oder Boraxlösung sind im stande, Verfälschungen leicht nachzuweisen.

Die Angabe des Deutschen Arzneibuches, dass der Tragant beim Stehen mit Alkalilauge gelbe Lösungen gibt, ist kein Charakteristikum des Tragants, da beinahe alle Polysaccharide bei längerer Einwirkung von kalter Alkalilauge in der Weise verändert zu werden scheinen, dass eine Veränderung oder eventuelle Sprengung des Moleküls so erfolgt, dass der Körper alsdann die charakteristischen Reaktionen der Monosaccharide giebt. Diese, vielleicht die interessanteste Reaktion des Tragants, werde ich weiter unten eingehender behandeln.

Doch wenn schon das Arzneibuch auf diese Gelbfärbung des Tragants durch Alkali Gewicht legen will, so sollte die Charakterisierung dahin abgefasst werden, dass der Blättertragant beim Stehen mit 30—40procentiger Alkalilauge und kräftigem Durchschütteln erst nach etwa einem Tage mit orangegelber Farbe in Lösung geht, während der arabische Gummi unter denselben Bedingungen eine schmutzighellgelbe Lösung gibt. Beide Lösungen unter denselben Bedingungon geben mit Jod-Jodkaliumlösung die Jodoformreaktion, die beim Faden- und Blättertragant wochenlang zu bemerken ist, beim Senegalgummi dagegen bald verschwindet. Der graue Knollentragant gibt, wie der arabische Gummi, nur schwache Jodoformreaktion.

Kupferoxydammoniak, dargestellt aus Kupferspähnen und Ammoniak bei Luftzutritt, wirkt auf den Tragant nicht lösend ein. Es quillt den Tragant ähnlich wie Wasser, und ein derartiger Schleim behält nach wochenlangem Stehen seine hübsch lasurblaue Farbe. Daraus wird durch Säuren der Tragant nicht wieder

ausgefällt! Mit Wasser verdünnt und erhitzt bis zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks, scheidet die Lösung, wie das Schweizerische Reagens selbst, schwarzes Kupferoxyd ab.

Nickeloxydammoniak wirkt nicht so stark quellend auf Tragant als Kupferoxydamoniak. Nach drei- bis viertägigem Stehen schlägt die lavendlblaue Farbe in eine dunkelolivengrüne um. Wenn man diese olivengrüne Lösung schwach erwärmt, entsteht wieder eine hellgrüne Lösung, welche nach und nach apfelgrünes Nickelhydroxyd fallen lässt.

Ammoniak quillt den Tragant nach längerem Stehen ohne scheinbare Veränderung oder Gelbfärbung. Alkohol fällt aus den Quellungen den Tragant vollständig wieder aus.

Die Mineralbestandteile des Tragants.

Die einzelnen Sorten wurden zu einem groben Pulver gemahlen und über Schwefelsäure getrocknet. Es war nötig, die geringeren, braunen Sorten mechanisch mit dem Messer von inkrustierenden Substanzen etc. zu befreien. Dies gelang natürlich nicht vollständig und so fand ich es für nötig, von jeder Sorte je drei Veraschungen vorzunehmen. Da die Sorte I und II beinahe ganz homogene Struktur hatten, zeigte auch die Analyse beinahe konstanten Aschengehalt. Die Substanz veraschte ungemein leicht und war es nur nötig, das grobe Pulver ungefähr 20 Minuten in der Platinschale mit gewöhnlicher Bunsenflamme zu erhitzen, um eine ganz weisse Asche zu erhalten.

Aschenbestimmung von Sorte No. V.

	Asche in pCt.	Mittel-pCt.
1.	2,646	
2.	2,735	2,682
3.	2,665	

Aschenbestimmung von Sorte No. IV.

	Asche in pCt.	Mittel-pCt.
1.	2,729	
2.	2,776	2,726 pCt.
3.	2,673	

Aschenbestimmung von Sorte No. III.

	Asche in pCt.	Mittel-pCt.
1.	2,792	
2.	2,756	2,747 pCt.
3.	2,693	

Aschenbestimmung von Sorte No. II.

	Asche in pCt.	Mittel-pCt.
1.	2,851	
2.	2,794	2,85 pCt.
3.	2,906	

Aschenbestimmung von Sorte No. I.

	Asche in pCt.	Mittel-pCt.
1.	3,064	
2.	3,122	3,106 pCt.
3.	3,131	

Die vorhergehende Aschenbestimmung zeigt also eine wenn auch geringe Zunahme anorganischer Bestandteile von den gewöhnlichen, braunen Knollentraganten aufwärts bis zu den besten Blätter- und Fadentraganten, was darauf schliessen lässt, dass die besseren Sorten auf einem mineralreicherem Boden Syriens gewachsen sind. Auch die Thatsache, dass die Faden- und Blättertragante pathologischen Ursprungs sind, mag mit der Vermehrung des Nährsalzgehaltes im Zusammenhang stehen. Letzteres lässt sich natürlich nur an Ort und Stelle untersuchen. Schmidt fand aus ausgesuchten, reinen Stücken Tragant 2,76 pCt. Asche grösstenteils $CaCO_3$ mit etwas K_2CO_3 und $Ca_3(PO_4)_2$, davon ungefähr 1,75 pCt. fixe Bestandteile.

Behufs qualitativer Untersuchung der Asche wurden etwa je 20 g des Pulvers eingeäschert, ohne gänzliche Entfernung der Kohle zu bezwecken. Die Aschen wurden mit kochendem Wasser extrahiert. Der wässerige Auszug hat eine stark grüne Fluorescenz und enthielt neben Potasche etwas Chlorkalium. Die von der wässerigen Lösung zurückbleibende Asche löste sich in 20procentiger Salzsäure unter starker Kohlensäureentwicklung. Die Lösung wurde zur Trockene verdampft, mit ganz verdünnter Salzsäure ausgezogen und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr zu bemerken war. Die salzsaure Lösung enthielt: Calciumphosphat, Eisenphosphat und Magnesiumphosphat. Das Calciumcarbonat ist als solches im Tragant nicht enthalten, sondern als oxalsaurer Kalk, wie später bei der Reinigung des Tragants zu Zwecken der Verbrennung nachgewiesen wurde. Es ist also der Tragant keine Säure, welche wie das Gummi arabicum als Arabinsäure an Metalloxyde gebunden ist, sondern die Metalloxyde im Tragant sind Verunreinigungen oder vielmehr Nährsalze. Darauf beruht auch vielfach das verschiedene Verhalten des Tragants gegenüber dem arabischen Gummi und die schwierige Reinigung und Isolierung des eigentlichen Kohlehydrates. Die Anwesenheit der Phosphate, insbesondere des Calcium- und Magnesiumphosphates in grösserer Menge scheint auch hier den Beweis zu liefern, dass nur durch Zufuhr von Phosphaten Ernährung des Zellkerns und damit Wachstum und Teilung der Zellen ermöglicht wird, wie O. Loew[1]) an vorgenommenen Züchtungsversuchen gezeigt hat.

Der Wassergehalt des Tragants.

Die Wasserbestimmung wurde in den sogenannten Liebig'schen Trockenröhren vorgenommen. Das gröb-

1) Biolog. Centralblatt Bd. 11, pag. 278, 281.

lich zerkleinerte und über Schwefelsäure getrocknete Pulver wurde in den „Enten“ in einem Glycerinbade etwa sechs Stunden bei 105° gehalten, wobei zu gleicher Zeit ein durch Schwefelsäure und Natronkalk passierender, mässiger Luftstrom durch die Trockenröhren geleitet wurde. Die Operation wurde einigemale wiederholt bis zur Gewichtskonstanz. Die Analyse ergab folgende Zahlen, wobei zum Vergleich der Procentgehalt an Asche hinzugefügt werden mag:

Sorten:	Wassergehalt in pCt.:	Asche in pCt.
I.	15,4	3,106
II.	13,31	2,85
III.	11,26	2,75
VI.	9,584	2,72
V.	9,421	2,68

Die Zahlen sind insofern interessant, als die verschiedenen Tragantsorten mit der Zunahme der anorganischen Bestandteile auch eine Zunahme des Wassergehaltes aufweisen und zwar enthalten die feinsten Tragantsorten das meiste Wasser und zugleich die meisten Nährsalze.

Die Beimengungen des Tragants.

Ludwig[1]) fand im Fadentragant Traubenzucker. Zwecks Untersuchung dieser Angabe wurde ein halb Pfund pulverisierter Fadentragant mit einem Liter Alkohol etwa zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt und die erhaltene alkoholische Flüssigkeit abfiltriert. Dieselbe hatte einen bittersüssen Geschmack. Der Alkohol wurde abdestilliert, worauf etwa 2—3 g eines hellbraun gefärbten Syrups zurückblieb, der beträchtliche Mengen eines Bitterstoffes beigemischt enthielt. Der Syrup

1) Archiv der Pharmacie, Bd. 82 pag. 43.

wurde mit Wasser und Tierkohle aufgekocht und filtriert und auf diese Weise vollständig von dem Bitterstoff befreit. Verdünnte Salzsäure zerstörte die Zuckerlösung rasch unter Bräunung und Bildung von Laevulinsäure.

Das Selivanoff'sche Reagens bestehend aus

0,5 Resorcin
30 ccm Wasser
39 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew.

zu der mit den gleichen Raumteilen konzentrierter Salzsäure versetzten Flüssigkeit in geringer Menge hinzugesetzt, bewirken beim langsamen Erwärmen sofort feuerrote Färbung. Die letzten beiden Reaktionen sind für die Gegenwart von Laevulose charakteristisch. Hierauf wurde ein Teil der Zuckerlösung mit etwas essigsaurem Phenylhydrazin versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildete sich ein Phenylglykosazon, welches abfiltriert, mit Wasser, alsdann etwas absoluten Alkohol und hierauf mit wenig Äther gewaschen, einen Schmelzpunkt von 204° hatte. Letzteren Schmelzpunkt hat sowohl das Dextrosephenylglykosazon als auch das Laevuloseglykosazon. Die Zuckerlösung zeigte keine Drehung des polarisierten Lichtes, nach Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure aber Linksdrehung. Es kann deshalb die Gegenwart freier Laevulose im Tragant mit Sicherheit angenommen werden. Der Rest der Zuckerlösung wurde nach einer Methode von Herzfeld und Lehmann[1]) behandelt, welche darauf beruht, dass die Laevulose in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther ungemein löslich ist. Die Lösung wurde vorsichtig zur Trockene eingedampft, der Rückstand zweimal mit absolutem Alkohol aufgenommen, letzterer unter Umrühren verdampft, der Rück-

1) Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutsch. Reiches. 34, 993.

stand nochmals im absoluten Alkohol gelöst und das Filtrat mit einem Volumen Äther versetzt und am Rückflusskühler eine Stunde lang über dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde hierauf 36 Stunden im nämlichen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es fiel etwas Zucker aus, welcher abfiltriert und in Wasser gelöst Barfoeds Reagens in der Kälte reduziert und sich somit grösstenteils als Dextrose erwies. Die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit wurde stehen gelassen und liess nach einiger Zeit feine Nadeln fallen, die sich als reine Laevulose ergaben. Der dem Tragant beigemischte Zucker ist daher ein Invertzuckergemisch.

Bestimmung der Cellulose.

Die Cellulosebestimmung nach Lange[1]) machte beim Filtrieren viel Schwierigkeiten; es wurde deshalb die Bestimmung nach der von Tollens modifizierten Weise durchgeführt: 10 g pulverisierten, über Schwefelsäure getrockneten Fadentragants wurden mit 40 ccm Wasser und 40 g Atzkali in einer tubulierten Retorte in einem Glycerinbade erhitzt, bis nach einer Stunde die Temperatur des Bades 180° war. Als die Gasentwicklung aufhörte, wurde die Retorte aus dem Glycerin genommen und nach dem Erkalten auf 70° ihr Inhalt mit heissem Wasser versetzt, in ein Becherglas gespült, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann wieder mit Ammoniak eben schwach alkalisch gemacht und absitzen gelassen. Am nächsten Morgen wurde die überstehende klare Schicht vorsichtig abgehebert, der Rückstand auf einem mit Asbest präparierten und geglühten und nachher bei 100° getrockneten Gooch'schen Tiegel gesammelt, zuerst mit heissem

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie XIV, pag. 15, 217, 283.

Wasser, dann mit heissem Alkohol, zuletzt mit Äther ausgewaschen. Die Gewichtsdifferenz des bei 100° getrockneten und des nachher in der Muffel geglühten Tiegels gab das Gewicht der Cellulose.

Resultat der Analysen.

1. Tiegel plus Cellulose bei 100° getrocknet 17,5908
   Tiegel plus Asche 17,191
   Gewicht der Cellulose 0,3998
   in 10 g 0,3998 in 100 = 3,998 pCt.
2. Tiegel plus Cellulose bei 100° getrocknet 17,3665
   Tiegel plus Asche 16,9653
   Gewicht der Cellulose 0,4012

Also enthält der Fadentragant im Durchschnitt 4 pCt. Cellulose.

Das Filtrat von der Cellulose enthielt grosse Mengen Holzessig, neben geringen Mengen von Aceton und Ameisensäure[1]).

1) Anmerkung: Aus Vorversuchen entnahm ich, dass sich die braunen Knollentragante (No. IV und No. V) in der Kalischmelze verschieden von dem vorher untersuchten Fadentragant verhielten. Die Schmelze wurde wie bei der Cellulosebestimmung ausgeführt und die entstandene braunrote Masse auf 70 bis 80° abkühlen gelassen und mit heissem Wasser ausgelaugt. Es war neben dem Holzessiggeruch ein stark aromatisch nach Eibischwurzel oder Benzoësäureäthylester riechender Körper bemerkbar. Die alkalische, erkaltete Flüssigkeit wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Es hinterblieb eine geringe Menge eines äusserst angenehm riechenden Öles, das in Alkohol und auch etwas in Wasser löslich war und alle Reaktionen eines Aldehyds gab. Einige Tropfen in Wasser gelöst und zu einer ammoniakalischen Silberlösung gefügt wirkte stark reduzierend unter Spiegelbildung. Eine durch überschüssige, schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung färbte sich beim Schütteln mit dem Körper rotviolett etc. An der Aldehydnatur dieses Körpers ist

Bestimmung der Stärke.

Zur quantitativen Bestimmung der im Fadentragant enthaltenen Stärke wurde ein Pulver verwendet, welches wiederholt mit 75procentigem Alkohol am Rückflusskühler ausgezogen war zur Entfernung des dem Tragant beigemengten Invertzuckers. Die Bestimmung der Stärke in einem unlöslichen Schleimkörper hat grosse Schwierigkeiten. Die gewöhnliche Inversionsmethode kann mit Rücksicht auf den chemischen Charakter des Tragants gar nicht in Frage kommen. Die Bestimmung der Stärke mittels Malzauszug hat ihren Nachteil, indem die in dem Malzauszug enthaltene Menge Zucker zu bestimmen und in Abzug zu bringen ist. Einfacher, aber auch weniger zuverlässig gestaltet sich die Stärkebestimmung mit Diastase. Der Nachteil des Gebrauchs der isolierten Diastase besteht in ihrem unstabilen Charakter, da Diastase schnell verdirbt und ihren Wert einbüsst. Es war mir daher sehr willkommen, dass mir Parke, Davis & Co. of Detroit, Mich. U. S. A. in liebenswürdigster Weise ein Präparat, Taka-Diastase[1]) genannt, zur Verfügung

---

somit nicht zu zweifeln und liegt wahrscheinlich Anisealdehyd vor, entstanden durch Oxydation eines im braunen Knollentragant enthaltenen Phenolalkohols. Es handelt sich natürlich um eine Verunreinigung, die aus den Zellen beim Entstehen des Gummis hervorgegangen ist. Immerhin könnte dies als unterscheidendes Merkmal dienen von dem zur Verfälschung des Knollentragants verwendeten Senegalgummi, welch letzterer die Reaktion nicht gibt.

1) Taka-Diastase war schon lange in Japan im Gebrauch zur Herstellung alkoholischer Getränke in derselben Weise, in welcher wir Malz gebrauchen. In ihrem chemischen Charakter ist sie der Malzdiastase ähnlich, löslich in Wasser. Sie ist das Resultat des Wachstums einer Species des Schimmelpilzes (Eurotium Oryzae, Ahlberg) auf Reis, Mais, Weizenkleie etc. Die gegenwärtige Art der Herstellungsweise besteht darin, dass Weizenkleie gedämpft und nach dem Abkühlen mit den Sporen

stellte, welches die oben erwähnten Einwände der Malzdiastase nicht teilte und zur selben Zeit ein energisches Stärkelösungsmittel zu sein scheint. Versuche, welche bisher mit Taka-Diastase angestellt wurden [1]), ergaben das Resultat, dass die Verzuckerungskraft der Taka-Diastase eine viel schnellere, aber keine vollständige sei. Meine Versuche hatten den Nachteil, dass die nur quellenden Teilchen des Tragants das Kupferoxydul umhüllten und ein Abscheiden unmöglich machten.

Drei Versuche wurden zur selben Zeit angestellt. Zwei Gramm Tragant wurden mit einem Liter Wasser bis zur vollständigen Verkleisterung etwa zwei Stunden lang gekocht am Rückflusskühler, bis auf 40° abgekühlt und hierauf dreimal je 200 ccm der Flüssigkeit abpipettiert und in 200 g Stehkölbchen mit je 0,3 g Diastase versetzt. Die Tragantlösung gab mit verdünnter Jod-Jodkaliumlösung anfänglich die charakteristisch blaugrüne Stärkereaktion. Die drei Versuchskölbchen wurden drei Stunden lang in einen Maischapparat gestellt, der auf 40° vorgewärmt war; die Temperatur wurde während dieser Zeit von 40° auf 60° gesteigert. Ende von drei Stunden gab keine der Proben mit verdünnter Jodlösung, auch nicht unter dem Mikroskope, die Stärkereaktion. Es scheint also, dass bei der quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Stärke, wie sie im Tragant vorkommen, unter obigen Bedingungen Taka-Diastase recht wohl brauchbar ist.

Diese sonst so genau und leicht ausführbare, gewichtsanalytische Zuckerbestimmung nach Allihn konnte

---

des fungus besät wird. Nach 24 Stunden, bei einer Temperatur von 25°, beginnt das Wachstum des Pilzes und in weiteren 40 bis 50 Stunden hat der Gehalt an Diastase ihr Maximum erreicht und das weitere Wachstum des Pilzes wird durch Kühlen unterbrochen. Die weitere Behandlung ist ähnlich der Malzdiastase.

1) Journal, Americ. Chem. Soc. vol. XX, No. 9.

aus folgenden Gründen nicht ausgeführt werden. Der Kupferoxydulniederschlag setzte sich trotz der grossen Verdünnung nur unvollständig ab. Zweitens hatte ein Filtrieren, wenn auch möglich, absolut keinen Wert, da zugleich mit dem Kupferoxydulniederschlag auch der unveränderte Tragant auf dem Allihn'schen Röhrchen zurückgehalten wurde. Es musste daher zu der weniger genauen titrimetrischen Bestimmung geschritten werden, nachdem Vorversuche mit dem Reischauer'schen Stern angestellt wurden.

Resultat der Stärkebestimmung:

Angewandt wurden je 200 g einer Lösung von 2 : 1000, also je 0,4 g Tragant. Verbraucht wurden im Mittel 1,85 ccm Fehling'sche Lösung, welches entspricht 0,013228 Maltose. Maltose × 0,9 ist gleich Stärke gleich 0,0119 Stärke, also 2,975 pCt.

Studien über die Bildung von Galactose und Arabinose.

a) Galactose.

Auf Grund der Beobachtungen von Guerin-Varry und anderer[1]), wonach viele Pflanzenstoffe, Gummiarten, Gummiharze, Pflanzenschleime und Pectinkörper bei der Oxydation Schleimsäure geben, und gestützt auf die charakteristische Beziehung dieses Oxydationsproduktes zur Galactose hat namentlich Berthelot schon 1860 für alle diese Fälle die Anwesenheit galactoseliefernder Gruppen und die Möglichkeit, aus diesen Galactosen abzuspalten, als zweifellos hingestellt. Neuere Arbeiten

1) Annalen 4, 255.

haben Berthelots Schlussfolgerungen im weitesten Masse bestätigt und eine ganze Anzahl sogenannter Galactane kennen gelehrt, anhydritartige Körper, die bei der Hydrolyse teils Galactose allein, teils Galactose nebst anderen Zuckerarten und Kohlehydraten ergeben. Auch der Tragant lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, welche aus viel Wasser umkrystallisiert in zu Bündeln vereinigten Prismen krystallisierte und beim schnellen Erhitzen bei 213° schmolz. Zur quantitativen Bestimmung bringt man nach Tollens und Creydt[1]) 5 g pulverisierten Tragant nebst 60 ccm Salpetersäure von 1,15 spez. Gewicht in ein Becherglas von etwa 60 mm Bodendurchmesser, dampft die etwa 35 mm hohe Flüssigkeitsschichte am Wasserbade unter Umrühren genau auf $^1/_3$ ihres Volumens ab, verdünnt nach dem Erkalten mit 100 cm Wasser, lässt zwei bis drei Tage unter öfterem Umrühren stehen, sammelt alsdann die ausgefallene Schleimsäure auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht zweimal mit je 5 cm Wasser von nicht mehr als 20° C. vorsichtig aus, trocknet bei 100° und wägt. Es entsprechen 77,4 Teile derselben 100 Teile Galactose. Bei der Oxydation der Knollentragante, die mit Holzteilchen durchsetzt sind, blieb das Holz natürlich unverändert und schwamm auf der Flüssigkeit. Durch längeres Stehenlassen und häufiges Umrühren gelang es, beinahe alle Holzteilchen von der Schleimsäure zu trennen und mechanisch mit der Gummifahne zu entfernen und die Schleimsäure wie bei den anderen Sorten rein zu erhalten. Die Resultate der Analysen sind gegenüber in einer Tabelle vereinigt und sind das Mittel von je drei Bestimmungen einer jeden Sorte.

---

1) Berichte 19, 3115; Z. 37, 153.

Schleimsäure- resp. Galactosebestimmung verschiedener Tragante.

Angewandte Menge je 5 g.

Sorten	Charakteristik	Gefundene Schleimsäure	pCt. Galactose
1.	Ausgewählter weisser Fadentragant	0,758	19,53 pCt.
2.	Beinahe weisser Blättertragant	0,687	17,75 pCt.
3.	Hellbraun gefärbter, muschelartig geformter Blättertragant	0,583	15,06 pCt.
4.	Hellbraune Knollen, in teilweise schraubenartig gewundenen Stücken mit Rindenstückchen durchsetzt	0,8681	22,43 pCt.
5.	Wallnussgrosse, braune, teilweise morgensternartig geformte Stücke, mit Holzteilchen durchsetzt und etwas bitterem Geschmack	0,8195	21,43 pCt.

b) Arabinose.

Die qualitative Untersuchung bestätigt die Angabe von Sandersleben[1]), wonach der Tragant bei der Hydrolyse Arabinose bezw. Pentosen liefern sollte. Eine der besten Methoden zur quantitativen Bestimmung der Pentosen beruht auf dem Prinzipe, das beim Zersetzen derselben durch Säuren entstehende Furfurol in Form von Furfurolhydrazon in Abscheidung zu bringen. Dabei hat sich das gewichtsanalytische Verfahren von Chalmot und Tollens[2]) als das beste erwiesen. Dasselbe wurde auch für die folgenden Bestimmungen,

1) Sachses phytoch. Untersuch. I.

2) Ber. 24, 3579.

allerdings mit einigen Änderungen, in Anwendung gebracht. Tollens[1]) hat bereits Tragant auf Pentosen untersucht, jedoch nicht angegeben, um welche Sorte es sich handelt. Auf Anfrage hatte Prof. Tollens die Freundlichkeit, mir mitzuteilen, dass es sich um weissen Blättertragant handelte. Er fand, dass derselbe 37,28 pCt. Arabinose entsprechende Furfurolausbeute ergab.

Angewandt wurden zu jeder Bestimmung 5 g eines feinen Pulvers und je drei Analysen einer jeden Sorte ausgeführt. Man destilliert 5 g pulverisierten Tragant mit 100 cm 12procentiger Salzsäure (spez. Gewicht 1,06) in einem Kolben von 300 cm Inhalt auf einem Oelbade bei 160° und lässt so viel Salzsäure desselben spez. Gewichtes in den Kolben einfliessen, dass das Volumen der Flüssigkeit konstant bleibt. Das gesamte Destillat wurde aufgefangen in einem geräumigen Filtrierkolben, welcher luftdicht, mit Kühler mittelst eines gebogenen Vorstosses verbunden wurde. Das seitliche Ansatzrohr des Vorlagekolbens war durch eine etwas Wasser enthaltende Peligotröhre abgeschlossen. Das Destillat, nach Tollens, in Anteilen von je 30 ccm in kleinen Cylindern aufzufangen, hielt ich nicht für ratsam, da verschiedene Bestimmungen, nach dieser Vorschrift ausgeführt, äusserst variable Resultate ergaben und meistens wegen der Flüchtigkeit des Furfurols mit Verlusten verbunden waren. Nach etwa drei Stunden war das Ende der Reaktion daran zu erkennen, dass ein Tropfen des Destillates einen mit Anilinacetat befeuchteten Papierstreifen nicht mehr rot färbt. Das gesamte Destillat wurde nun in einem Dreiliterstehcylinder mit feiner, trockener Soda langsam und vorsichtig neutralisiert, weil andernfalls die entweichende Kohlensäure bedeutende Mengen Furfurols mit sich reisst. Die Flüssigkeit wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Wasser zu

1) Landw. Versuchst. B. 42, pag. 404.

500 ccm angefüllt; wurden weniger als 400 ccm Destillat erhalten, so fügt man auf je hieran fehlende 50 ccm noch 10,2 g Kochsalz, im ganzen also so viel Kochsalz, dass schliesslich in den 500 ccm 81,5 g enthalten sind, d. h. jene Menge, die beim Sättigen von 400 ccm 12procentiger Salzsäure mit Soda entsteht. Zu der Lösung wird nun von einer frisch bereiteten Mischung von

4 g salzsaurem Phenylhydrazin,
6 g Natriumacetat,
40 g Wasser

so viel hinzugegeben, dass ein Tropfen der Flüssigkeit Anilinacetat nicht mehr rötete. Verschiedene Versuche, welche mit reinem Phenylhydrazin ausgeführt wurden, misslangen, indem das Hydrazon sich nur langsam abschied und alsdann schnell braunrot wurde und verharzte. Nach dem Zusatze der Hydrazinmischung rührt man vorsichtig mit einem Glasstabe ungefähr 20 bis 30 Minuten ununterbrochen um, indem man zugleich einen trockenen Kohlensäurestrom auf die Oberfläche der Flüssigkeit leitet. Das Furfurolhydrazon schied sich auf diese Weise in braungelben Flocken ab. Der Niederschlag wurde rasch mit der Saugzunge durch ein Allihn'sches Rohr filtriert, mit ungefähr 100 cm Wasser gewaschen, möglichst trocken abgesaugt und hierauf das Hydrazon im Röhrchen ungefähr zwei bis drei Stunden getrocknet bei 50 bis 60° in einem langsamen Strom trockener Luft, welche konzentrierte Schwefelsäure und ein Natronkalkrohr passiert hatte. Das Filterrohr wurde nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen, das Hydrazon im heissen Alkohol gelöst und gründlich mit heissem Alkohol nachgewaschen, das Röhrchen wieder getrocknet und gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen entspricht der Menge des Furfurolphenylhydrazons.

Nach Tollens und Mann[1]) kann man setzen:

1) Z. 44, 432.

Arabinose = Hydrazon × 1,2126,

Furfurol = (Hydrazon × 0,516) + 0,0104.

Die Zahlen, welche in der untenstehenden Tabelle vereinigt sind, sind insofern interessant, als der „select"-Fadentragant eine grössere Furfurolausbeute ergiebt gegenüber den anderen Sorten. Da bekanntlich die andern Kohlehydrate bei der Destillation mit Salzsäure auch etwas Furfurol ergeben, so wird man nicht fehl gehen, wenn man 40 pCt. Arabinoseausbeute als das richtige annimmt.

Ein angestellter Versuch, Zuckersäure aus Tragant darzustellen, ergab eine solche geringe Ausbeute, dass man annehmen muss, dass die gebildete Zuckersäure von der Stärke herrührt und nicht von Dextrangruppen, die im Tragant enthalten sein könnten.

Zusammenstellung der Furfurol- resp. Arabinosebestimmung verschiedener Tragantsorten.

Angewandte Menge: 5 g für jede Bestimmung.

Sorte	Gefundenes Hydrazon	Menge von Furfurol	Furfurol in pCt.	Arabinose in pCt.
I. Fadentragant	1,74	0,9083	18,07 pCt.	42,03 pCt.
II. Weisser Blättertrag.	1,5138	0,7915	15,83 pCt.	36,71 pCt.
III. Brauner Blättertrag.	1,458	0,7627	15,25 pCt.	35,1 pCt.
IV. Hellbrauner Knollentrag.	1,355	0,7095	14,19 pCt.	32,8 pCt.
V. Dunkelbraun. Knollentrag.	1,236	0,6481	12,96 pCt.	29,96 pCt.

Die Hydrolyse des Fadentragants.

Zwecks der hydrolytischen Spaltung des Fadentragants wurde ein Pfund des Pulvers mit drei Liter 2procentiger Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler im kochenden Wasserbade etwa 30 Stunden lang erhitzt, hierauf von bei der Hydrolyse nicht in Lösung gegangenen Teilen (Cellulose, Gips etc.) abfiltriert und mit frisch gefälltem Bariumcarbonat neutralisiert. Nach dem Stehenlassen über Nacht an einem kühlen Orte wurde von dem abgesetzten schwefelsauren Baryt abfiltriert und das klare hellbraune Filtrat mit Methylalkohol versetzt. Dabei fiel ein feines, hellbraunes Pulver aus, welches abfiltriert wurde, wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol wieder gefällt, schliesslich ein beinahe weisses Produkt darstellte. Dasselbe gab mit Jod keine Reaktion; starke Rechtsdrehung. Alkalische Kupferlösung wurde selbst beim Kochen nicht reduziert. Verdünnte Gerbsäurelösung, ebenso Barytwasser verursachten keine Fällung des Körpers aus wässeriger Lösung. Die Ausbeute der Substanz mag ungefähr 6 g betragen haben und konnte wahrscheinlich aus der Stärke dadurch herrühren, dass die Verzuckerung der letzteren, die in der Technik unter den üblichen Versuchsbedingungen ja niemals eine vollständige ist, bei dem von mir angewandten Hydrolysierungsverfahren und in Berührung mit den anderen Kohlehydraten, nur bis zum Achroodextrin fortgeschritten ist. Ein Pfund Fadentragant enthält ungefähr 15 g Stärke. Da ungefähr 6 g Dextrin erhalten wurden, musste der andere Teil in Traubenzucker verwandelt worden sein. — Die von Achroodextrin befreite Zuckerlösung wurde mit Tierkohle wiederholt aufgekocht und schliesslich im Vacuum auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der noch etwas hellbraun gefärbte Zucker wurde hierauf am aufsteigenden Kühler mit je 120 ccm 85procentigen Methyl-

alkohols extrahiert und die Lösungen in Krystallisierschalen an einen kühlen Ort gestellt. Nach ungefähr drei Wochen zeigten sich in derjenigen Schale, welche den ersten Zuckerauszug enthielt, hellbraungefärbte, zu Bündeln und Büscheln vereinigte Krystalle neben etwas braunem Syrup. Die Krystalle wurden entfernt, von der Mutterlauge abtropfen gelassen und mit Tierkohle und etwas Wasser von neuem aufgekocht und auf diese Weise eine klare Lösung erhalten. Nach wiederholtem Aufkochen mit Tierkohle und etwas Wasser schoss dieselbe nach drei Tagen über Schwefelsäure im Vacuum hübsche, weisse Prismen an, ebenfalls zu Büscheln und Bündeln vereinigt. Der Zucker hatte einen Schmelzpunkt von 160°, gab mit Phenylhydrazin ein citronengelbes Osazon, leicht löslich in Alkohol und Äther und beim schnellen Erhitzen bei 156° schmelzend. Eine Lösung von 1,244g in 20 ccm Wasser ergab eine Rechtsdrehung von 12,9° im Zweidecimeterrohr mit dem Laurent'schen Halbschattenapparat nach etwa vier- bis fünfstündigem Stehen. Die spezifische Drehung des Zuckers ergibt sich aus der folgenden Formel:

$$(\alpha)D = \frac{12{,}9 \times 100}{6{,}22 \times 2} = 103{,}6°.$$

Die beobachtete spezifische Drehung der Arabinose ist + 104,4—105°. Der Zucker ist somit beinahe reine Arabinose. Es schossen auch aus der zweiten Schale Krystalle an, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren beinahe reine Arabinose gaben. Es ist bisher nicht gelungen, aus dem Syrup trotz wiederholter Reinigung mit Tierkohle etc. einen anderen Zucker zum Krystallisieren zu bringen. Es wurde deshalb ein Teil zur vollständigen Trockene eingedampft und zu Schleimsäure oxydiert. 5 g ergaben 2,026 g Schleimsäure, welches 52,4 pCt. Galactose entspricht. Zuckersäure liess sich

aus dem Gemisch nur wenig gewinnen, welches noch viel Arabinose enthielt. Unter gewöhnlichen Umständen krystallisiert Galactose viel besser als die andern Monosaccharide, und es scheinen hier besondere Umstände eine Rolle zu spielen. Der Fadentragant zerfällt daher bei der hydrolitischen Spaltung nur in Arabinose und Galactose[1]).

Elementarzusammensetzung des Tragants.

Seit der Arbeit Schmidts ist der Tragant unter die Polysaccharide von der procentualen Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)^x$ eingereiht worden, allerdings ohne irgendwelche Berechtigung. Denn Schmidt hat keinesfalls ausser den anorganischen Bestandteilen die organischen Beimischungen quantitativ festgestellt. Allerdings ist es auch bis heute nicht gelungen, den Tragantkörper als solchen zu isolieren; aber nach dem man die Beimischungen quantitativ kennt, lässt sich aus der Analyse ein sicherer Schluss auf die procentuale Zusammensetzung machen. Die Reinigung des Fadentragants wurde in der Weise durchgeführt, dass das Pulver in 75procentigem Alkohol suspendiert wurde, welcher ungefähr 8pCt. Salzsäure enthielt. Nach kräftigem Durchschütteln wurde das Pulver abfiltriert[2]), und dieselbe Operation ungefähr dreimal wiederholt und schliesslich das Pulver mit 75procentigem Alkohol bis zum

1) Die Mitteilung von Ruff und Ollendorf (Ber. XXII, 16) über die Trennung der Arabinose von Galactose mittelst Benzylphenylhydrazin, wonach das Arabinosebenzylphenylhydrazon sich durch seine Schwerlöslichkeit in 75procentigem Alkohol von der entsprechenden Galactoseverbindung leicht trennen lässt, ist mir leider zu spät zugegangen.

2) Das verdünnte, salzsaure Filtrat wurde zur Prüfung auf Oxalsäure mit Natriumacetat im Überschuss versetzt, worauf sich ein Niederschlag bildete, welcher abfiltriert und getrocknet sich als calciumoxalathaltig erwies.

Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, der 75procentige Alkohol durch reinen verdrängt und schliesslich in den Liebig'schen Trockenröhren bei etwa 105° vollständig getrocknet. Der so gewonnene Körper, in Platinschiffchen im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz gehalten, enthielt noch 0,502 pCt. Aschenbestandteile. Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd vorgenommen und ergab folgende Resultate:

I. Angewandte Substanz . . 0,313
Asche 0,0016
Berechnet angew. Substanz 0,3114
Gefunden $H_2O = 0,187$, $CO_2 = 0,482$.
Wasserstoff = 6,67 pCt.
Kohlenstoff = 42,21 pCt.

II. Angewandte Substanz . . 0,2124
Asche 0,00106
Berechnet angew. Substanz 0,21134
Gefunden $CO_2 = 0,33$, $H_2O = 0,1218$.
Wasserstoff = 6,403 pCt.
Kohlenstoff = 42,61 pCt.

III. Angewandte Substanz . . 0,3662
Asche 0,001838
Berechnet angew. Substanz 0,3644
Gefunden $CO_2 = 0,5648$, $H_2O = 0,2164$.
Wasserstoff = 6,6 pCt.
Kohlenstoff = 42,52 pCt.

Im Mittel gefunden:
Kohlenstoff = 42,4 pCt.
Wasserstoff = 6,5 pCt.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_{10}$:
Wasserstoff = 6,42 pCt.
Kohlenstoff = 42,3 pCt.

Der Fadentragant enthält 4 pCt. Cellulose und 3 pCt. Stärke von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)^x$, welch letztere 44,8 pCt. Kohlenstoff und 6,17 pCt. Wasserstoff enthalten. Es kommen deshalb nur 93 pCt. der analysierten Substanz für die Formel $C_{11}H_{20}O_{10}$ in betracht. 93 pCt. des Körpers enthalten nach der Formel $C_{11}H_{20}O_{10}$ 42,3 pCt. Kohlenstoff und 6,42 pCt. Wasserstoff, 7 pCt. nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ 44,4 pCt. Kohlenstoff und 6,17 pCt. Wasserstoff. Es müssten sich deshalb bei der Analyse des Körpers im Mittel 42,475 pCt. Kohlenstoff und 6,4025 pCt. Wasserstoff ergeben, was an der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_{10}$ nichts ändern würde. Wohl aber verlangt die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ 44,44 pCt. Kohlenstoff, anstatt der gefundenen 42,4 pCt. und 6,17 pCt. Wasserstoff, anstatt der gefundenen 6,5 pCt.

Da Tollens[1]) für die Pectine die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ als feststehend annimmt, so stimmt also der Tragant nicht mit den Pectinen in dieser Hinsicht überein. Wohl aber begegnen wir einem Körper, den E. von Lippmann[2]) beobachtet hat und der mit der eigentlichen Tragantsubstanz die grösste Ähnlichkeit hat, wenn er nicht mit denselben geradezu identisch ist, dem Galactoaraban von der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_{10}$. Die Beschreibung der Eigenschaften, die der Körper inne hat, könnte man Wort für Wort für den Tragant anwenden. E. von Lippmann beschreibt das Galactoaraban als gummiähnliche, bei längerem Liegen unreifer Rüben an einem warmen und trockenen Orte, ausgequollene Masse; es ist fast weiss, amorph, hart und spröde, durchscheinend, ohne Geruch und Geschmack und unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien geht es langsam in Lösung und

1) Annalen 286, Heft 3.
2) B. 23, 3564 und Z. 41, 182.

kann aus der neutralisierten Flüssigkeit durch Alkohol wieder abgeschieden werden; frisch gefüllt giebt es mit Wasser unter Aufquellen eine rechtsdrehende Lösung. (Hierbei erlaube ich mir den Einwurf zu machen, dass der aus der alkalischen Lösung gefüllte und rechtsdrehende Körper kaum das ursprüngliche Galactoaraban sein dürfte.) Beim Kochen mit Säure liefert es Furfurol, bei der Oxydation Schleimsäure und zerfällt bei der Hydrolyse gemäss der Gleichung:

$$C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5$$

in Galactose und Arabinose.

Nach dieser Gleichung müsste das Galactoaraban in gleiche Teile der beiden Zucker zerfallen, was beim Fadentragant nicht der Fall ist, da ja zweimal soviel Arabinose als Galactose aus ihm gewonnen werden kann.

Einwirkung der Ätzkalien auf Fadentragant.

Der Lösung und Gelbfärbung des Fadentragants durch Alkalilauge wurde früher Erwähnung gethan. Es wurde dabei nur Einwirkung in der Kälte in betracht gezogen, da die Produkte, welche nach längerer Einwirkung des Kalis in der Kälte und hierauf folgendem einmaligen Aufkochen entstehen, sich nicht anders verhalten und sich, wie später gezeigt werden wird, als chemisch identisch erwiesen haben; aber die Körper enthalten durch die Einwirkung der heissen, starken Kalilauge auf Glas und insbesondere auf Porzellanschalen mehr Verunreinigungen. Um eine vollständige homogene Lösung hervorzubringen ist es nötig, das Tragantpulver ungefähr im Verhältnis von 40 g zu einem Liter 35procentiger Kalilauge etwa 2—3 Tage unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen zu lassen. Es entsteht nach und nach eine beinahe klare, orange-

gelbe Lösung, die sich mit Wasser oder Säuren in jedem Verhältnis zu einer farblosen Flüssigkeit verdünnen lässt, die beim Kochen zwar keinen Niederschlag gibt, aber wiederum orangegelb gefärbt wird. Natronlauge wirkt wie Kalilauge, aber viel träger und langsamer. Analog der Kali- und Natronlauge wirkt in der Kälte Barytlauge. Kalkwasser wirkt in der Kälte auf Tragant nach zwei- bis dreitägigem Stehen und Schütteln nicht unter Lösung und Gelbfärbung ein, wohl aber beim Erwärmen. Sodalösung scheint wie Kalkwasser zu wirken. Doch soll nicht damit behauptet werden, dass der Tragant durch die weniger energisch wirkenden, erwähnten Agentien keine Veränderung erleidet, im Gegenteil glaube ich, dass sich beim Studium der Einwirkung oben erwähnter Substanzen vielleicht interessante Zwischenstufen chemischer Veränderung ergeben werden. Doch ist im Folgenden nur die Einwirkung von 35procentiger Kalilauge auf Fadentragant berücksichtigt worden. Es war zunächst nötig, den Tragant so gut als möglich nach der früher eingeschlagenen Methode zu reinigen. Dabei gelang es, schliesslich einen Körper von nur 0,3 pCt. organischen Bestandteilen zu erhalten. Das so erhaltene Pulver wurde in der angegebenen Weise mit chemisch reinster 35procentiger Kalilauge behandelt. Dabei wird die im Tragant enthaltene Cellulose nicht angegriffen, und wenn man verdünnt und längere Zeit stehen lässt, kann die erhaltene Lösung durch Glaswolle filtriert und durch wiederholtes Filtrieren von Cellulose befreit werden. Die klare Lösung wurde alsdann mit verdünnter Essigsäure bis zur schwachsauren Reaktion neutralisiert. Der Grund, weshalb ich nicht aus der alkalischen Lösung direkt mit Alkohol ausfällte, war der, dass nach letzterer Methode erhaltene Produkte nach wochenlangem Auswaschen mit 75procentigem Alkohol nicht frei von Kali zu

erhalten waren. Die nach der Neutralisation klare, farblos gewordene Lösung wurde sofort mit Alkohol im Überschuss versetzt, worauf ein fadenförmiges Gerinsel herausfällt, welches nach längerem Schütteln mit 75procentigem Alkohol schneeweiss wird und sich zusammenballt. Eine Reinigung des Niederschlages von Kaliacetat und Essigsäure gelingt aber auf diese Weise sehr schlecht. Wenn man aber die so gewonnene, feuchte Substanz in Wasser löst und alsdann Alkohol in kleinen Portionen zugiebt, erhält man einen weissen, feinflockigen Niederschlag, der zur Entfernung des Kaliacetates und Essigsäure mit 75procentigem Alkohol von etwa 20°C. ausgewaschen wurde. Man kann auch mit kaltem Wasser auswaschen, allerdings mit Substanzverlust, und das Filtrieren verläuft sehr langsam. Das auf diese Weise erhaltene Produkt besitzt eine fast schneeweisse Farbe, ist wasser- und säurelöslich und war auch im Filtrat, welches aus Alkohol, Wasser und Essigsäure bestand, etwas löslich. Auf Zusatz von mehr Alkohol zum Filtrat fiel der noch in Lösung gehaltene Körper aus. Das klare Filtrat gab keine Reaktion auf Monosaccharide. Beim Trocknen im Ätzkaliexsiccator blieb das Produkt schneeweiss, wurde nach längerem Aufbewahren (zehn Wochen) schliesslich eine leichte, lose zusammenhängende Masse und sieht dann Magnesiumcarbonat sehr ähnlich, nicht unschwer zerreiblich zu einem lockeren, weissen Pulver. Die klare Lösung des ursprünglichen Fadentragants konnte in ihrem optischen Verhalten kein Interesse bieten, da die 0,06 pCt. löslichen Bestandteile nur Verunreinigungen enthielten und eine klare Lösung der eigentlichen Tragantsubstanz nicht zu erzielen ist. Da zeigte sich nun, dass das neue Produkt das polarisierte Licht stark nach rechts drehte. Während Tragantschleim Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht reduzierte, besonders nachdem er

von dem Invertzucker gereinigt, reduziert der neue Körper dieselbe nach ganz kurzem Kochen.

Ammoniakalische Silberlösung, die vom Tragant beim Kochen reduziert wird, wird von dem neuen Körper viel schneller reduziert unter Spiegelbildung.

Soldainis Reagens, bestehend aus

15 Kupfercarbonat,
416 Kaliumcarbonat,
1400 Wasser,

das Reagens auf Monosaccharide, wird vom Tragant nicht reduziert, von dem neuen Produkt in der Wärme sehr leicht. Fuchsinschweflige Säure wird nicht gerötet. Es handelt sich daher um einen vom Tragant verschiedenen Körper, dessen Verhalten wie ein einfacher Zucker äusserst interessant erscheinen musste.

Eine zur Orientierung angestellte Untersuchung ergab zunächst die Löslichkeit in kaltem und noch viel besser im heissen Wasser ohne Quellung. Weiter ergab sich aus der Untersuchung des Aschengehaltes der Verbindung, dass die Kaliumverbindung des neuen Körpers vorlag; doch war der Aschengehalt nicht ganz übereinstimmend mit der als Sulfat bestimmten Menge Kalium. Es wurde deshalb der Körper gelöst in nicht allzuviel heissem Wasser zu einer dünnen, schleimähnlichen Flüssigkeit, welche sich durch Faltenfilter leicht krystallklar filtrieren liess, wobei eine kleine Menge noch nicht veränderten Bassorins auf dem Filter zurückblieb. Die so erhaltene Lösung war sehr beständig, hatte nicht mehr die Eigenschaften eines Klebemittels wie Bassorin und zeigte sich gegen Lakmus und Pflanzenfarbstoffe überhaupt indifferent. Es wurde wieder mit Alkohol in kleinen Portionen versetzt und das Präzipitat auf Thontellern im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Diese Operation des Lösens, Filtrierens und Ausfällens wurde noch zweimal wiederholt und es gelang so, eine Verbindung zu erhalten, welche etwa 0,2 bis 0,3 pCt. mehr Asche enthielt, als berechnet wurde für die gefundene Menge Kalium. Die so erhaltene Verbindung zeigte die bereits beschriebenen Eigenschaften. Wenn man für das dem Tragant zu grunde liegende Polysaccharid den Namen „Bassorin" beibehalten will, so möchte ich den neuen Körper „Oxybassorin" nennen. Das Oxybassorinkalium wurde durch Jod-Jodkaliumlösung nicht gebläut, während ja das Ausgangsmaterial bis zu 3 pCt. Stärke enthielt. Mit Jod-Jodkaliumlösung und Alkali gibt das Oxybassorin, wie das Bassorin, Jodoformreaktion. Das vollständig lufttrockene Oxybassorinkalium zeigte sich löslich in kaltem, besser in heissem Wasser, ebenso in Alkalilauge, verdünnten Mineralsäuren, schwer löslich in verdünnter Essigsäure, ganz unlöslich in Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure geht der Körper farblos in Lösung ohne Braunfärbung und erst nach längerem Stehen zeigte sich allmählich eine Bräunung, während Bassorin in konzentrierter Schwefelsäure quillt unter schneller Verkohlung. Die mineralsauren, einigermassen konzentrierten Lösungen des Oxybassorinkaliums geben nach einiger Zeit, oder wenn man die heisse Lösung plötzlich abkühlt, einen feinen, schlammartigen Niederschlag; dasselbe Verhalten zeigt die essigsaure Lösung der feuchten Substanz und die mineralsauren Lösungen der wasserunlöslichen Oxybassorinverbindungen. Dieser Niederschlag erwies sich als identisch mit dem flockigen Niederschlag, den man erhält, wenn man die ursprüngliche alkalische Lösung mit Eisessig versetzt oder wenn man die, wie oben erwähnt, durch Neutralisation mit verdünnter Essigsäure farblos und klar gewordene Lösung längere Zeit stehen lässt. Hierdurch

lässt sich auch der scheinbare Widerspruch der Unlöslichkeit der trockenen Kaliumverbindung in Essigsäure mit der Darstellung der Verbindung aus essigsaurer Lösung erklären. Wenn man nämlich die alkalische Lösung mit Eisessig versetzt, so resultiert ein auch in der Hitze im Fällungsmittel ganz unlöslicher Niederschlag; versetzt man dagegen die alkalische Flüssigkeit allmählich mit verdünnter Essigsäure, wie es bei der Darstellung geschehen, so bleibt die Lösung klar, und wenn man sofort mit Alkohol versetzt, fällt die Kaliumverbindung; lässt man dagegen die essigsaure Lösung noch ungefähr eine halbe Stunde stehen, so tritt eine weissliche Trübung ein, welche, wenn man erwärmt, wieder verschwindet, beim Abkühlen aber wieder eintritt. Die mineralsauer gemachte alkalische Lösung zeigt dasselbe Verhalten, nur tritt die Trübung noch früher ein. All diese Niederschläge, im feuchten Zustande ziemlich löslich in Wasser und verdünnten Säuren, werden getrocknet ganz unlöslich mit Ausnahme der Alkaliverbindungen, welche auch im trockenen Zustande löslich sind. (Im feuchten Zustande sind selbst die schwerlöslichen Metalloxydverbindungen wasserlöslich.) Es haben sich diese Niederschläge als das reine Oxybassorin erwiesen und man kann annehmen, dass infolge der starken Bindung des Metalloxydes unmittelbar nach dem Neutralisieren mit verdünnter Essigsäure in der Flüssigkeit die Kaliumverbindung des Oxybassorins mit xH_2O enthalten ist, dass aber beim Versetzen mit Alkohol (es bedarf dessen nur wenig) eine Verbindung ausfällt mit weniger Wasser, die aber immer noch etwas löslich ist in ganz verdünnter Essigsäure, beim Trocknen aber den ganzen Wassergehalt verliert und nun ganz unlöslich wird in selbst verdünnter Essigsäure, dagegen ihre Löslichkeit in Wasser und Mineralsäuren beibehält. Versetze ich dagegen die alkalische Lösung mit Eis-

essig, so wird der Verbindung das Metall sowohl als auch ein grosser Teil des Wassers entzogen und es resultiert das reine Oxybassorin, das zwar infolge seines geringen Wassergehaltes noch etwas wasserlöslich ist, lufttrocken aber gegen alle Lösungsmittel, mit Ausnahme starker Alkalilauge, sich indifferent verhält. Die Alkaliverbindung lässt sich natürlich auch darstellen durch Versetzen der alkalischen Lösung direkt mit Alkohol, aber wie schon bemerkt wurde, sind die so erhaltenen Produkte schwer zu reinigen. Das Oxybassorin zeigt somit das Verhalten eines echten Colloides, nämlich die Eigenschaft, durch scheinbar ganz unbedeutende Anlässe, wie z. B. durch Wasserverlust und Eintrocknen in eine ganz unlösliche Verbindung überzugehen. Aus der wässerigen Lösung des Oxybassorinkaliums werden durch beinahe alle Metallsalzlösungen schwer lösliche Verbindungen ausgefällt. Ausnahmen sind das Magnesium, Zinn, Gold, Quecksilberoxydsalz in Form von Sublimatlösung, sowie die Metalle der achten Gruppe des periodischen Systems. Es war fraglich, ob das Oxybassorin, welches den Charakter einer schwachen Säure hat, ein konstantes Sättigungsvermögen besitze. Es hat sich herausgestellt, dass dies in der That so ist, und dass die Metalle in einer Weise gebunden sind, dass deren Nachweis und Bestimmung auf gewöhnlichem Wege nicht gelingt, mit Ausnahme der Kupferverbindung, die sich mit blauer Farbe in Ammoniak löst und der Merkuroverbindung, die durch Ammoniak etc. schwarz wird. In keiner Weise aber gelingt es, das Metall ohne Zerstörung der organischen Substanz zu bestimmen. Die unlöslichen Metalloxydverbindungen lassen sich sehr leicht darstellen und reinigen. Man hat nur nötig, die klare Oxybassorinkaliumlösung in der Kälte mit den entsprechenden Metallsalzlösungen zu ersetzen, worauf der Niederschlag resultiert. Mit heissem Wasser wurden

dieselben ausgewaschen, das Wasser durch absoluten Alkohol verdrängt. Es gelang auf diese Weise, Körper zu erhalten, welche durchschnittlich 0,2 bis 0,3 pCt. mehr Asche enthielten, als für das betreffende Metalloxyd berechnet wurde. So leicht die Darstellung der Verbindungen ist, so schwer gestaltet sich die Elementaranalyse. Es gelingt nicht, die Körper bei über 100° zu trocknen und konstant zu erhalten, sondern sie erleiden schon teilweise unter 100° eine Zersetzung (wahrscheinlich durch Wasserabspaltung am Arabanende) derart, dass sie beim Kochen mit Wasser oder beim Überschichten mit verdünnter, kalter Salz- oder Schwefelsäure Furfurol abgeben, nachweisbar durch einen mit Anilinacetat getränkten Papierstreifen. Das Oxybassorinkalium ist noch das beständigste und lässt sich scheinbar unter geringer Bräunung bei 100° trocknen, doch schwer konstant erhalten. Es gelang nur auf folgende Weise die Körper für die Analyse brauchbar zu erhalten. Man trocknet bei 60 bis 70° auf dem Thonteller etwa zwei bis drei Stunden, wodurch die Schwermetallverbindungen sehr spröde werden und sich dann leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lassen. Das feine Pulver wurde alsdann in gewogenen Platinschiffchen über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum etwa zwei bis drei Tage gehalten und alsdann schnell gewogen, da die Substanzen im Wagekasten bedeutend Feuchtigkeit aufnehmen. Nachdem zwei bis drei Wägungen konstantes Gewicht ergeben hatten (auf Schwankungen von einem Milligramm konnte keine Rücksicht genommen werden), wurde die Substanz abermals zwei Stunden über Phosphorsäureanhydrid gehalten und alsdann, ohne nochmals zu wägen, schnell in das bereits am entgegengesetzten Ende glühende Rohr gebracht. Es gelang auf diese Weise, einigermassen befriedigende Resultate zu erzielen.

Oxybassorinkalium.

Die wässerige Lösung der Verbindung gibt die gewöhnlichen Reaktionen des Kaliums nicht. Die Substanz lässt sich leicht in der Platinschale veraschen; die Asche wurde hierauf mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und das Kalium als Sulfat bestimmt:

Gefunden:	Kalium	Kohlenstoff	Wasserstoff
	11,05 ptC.	36,85 pCt.	5,55 pCt.
	11,07	36,25	5,65
	9,96	36,55	5,07
	11,05	36,0	5,8

Im Mittel erhalten: K 10,97, C 36,41, H 5,51, O 47,11.

Berechnet für $(C_{11}H_{19}O_{10})_2K_2O$: K 10,89, C 36,86, H 5,3, O 46,9.

Oxybassorinkupfer.

Die Oxybassorinkaliumlösung wurde mit einer Lösung von reinstem Kupfersulfat versetzt. Der blaugrüne, gallenartige Niederschlag bildet sich sofort und ballt sich zusammen. Derselbe wurde auf ein Faltenfilter gebracht und mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf in einer Schale zerrieben, wieder auf das Filter gebracht und abermals heiss ausgewaschen, hierauf mit kaltem Wasser behandelt bis kein Kupfer (Ferrocyankalium) und Schwefelsäure (Chlorbarium) im Filtrat mehr nachzuweisen war, hierauf das Wasser durch absoluten Alkohol verdrängt und getrocknet. Die blaugrüne Verbindung wird bei etwa 70 bis 80 °C. rein grün und verwandelt sich bei 100 ° in ein chokoladebraunes Pulver. Aus der salzsauren Lösung dieser Verbindung scheidet Schwefelwasserstoff weder in der Kälte, noch in der Wärme Schwefelkupfer aus, sondern erzeugt nur eine blaugrüne Lösung, welche auch beim starken Verdünnen

oder nach längerem Kochen kein Schwefelkupfer fallen lässt. Ferrocyankalium erzeugt Rotfärbung, keine Fällung. Ammoniak löst das braune Pulver beinahe farblos. — Die über Phosphorsäureanhydrid getrocknete grüne Kupferverbindung löst sich in verdünnter Salz- oder Salpetersäure mit kaum bemerkbarer Farbe auf, nicht in Essigsäure; mit Ammoniak übersättigt, zeigt die mineralsaure Lösung die Gegenwart des Kupfers mit nur schwachblauer Farbe an. Ferrocyankalium und Schwefelwasserstoff verhalten sich wie gegen die braune Verbindung. Ammoniak löst die Substanz mit tiefblauer Farbe. Überschüssiges Alkali fällt die organische Kupferverbindung quantitativ aus. Die mineralsaure Lösung, wenn einigermassen konzentriert, lässt nach etwa halbstündigem Stehen Oxybassorin fallen, welches feucht wasserlöslich ist, getrocknet ganz unlöslich wird. Die trockene Verbindung wurde im Platintiegel im Sauerstoffstrom verascht und als CuO gewogen, hierauf das Kupferoxyd in Salzsäure aufgenommen, Schwefelkupfer ausgefällt und als Cu_2S bestimmt. Die Differenz zwischen der in Cu_2S und CuO enthaltenen Menge Kupfer ergab die Verunreinigungen und wurde in Abzug gebracht. Es wurden 0,25 pCt. Verunreinigungen gefunden:

Resultat der Analyse.

Gefunden: Cu	C	H
9,37 pCt.	37,26 pCt.	5,44 pCt.
8,97	37,04	5,56
9,95	37,39	5,75
9,03	37,35	5,65

Im Mittel gefunden: Cu 9,33, C 37,25, H 5,6 O 47,82.

Berechnet für $(C_{11}H_{19}O_{10})_2CuO$: Cu 9,05, C 37,63, H 5,42, O 47,9.

Oxybassorinsilber.

Die Silberverbindung fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung zur Oxybassorinkaliumlösung sofort aus als farblose, bläulich fluoreszierende, beinahe feste Gallerte. Mit dem Pastill zerrieben und auf ein Faltenfilter gebracht, lässt sie sich mit heissem Wasser nur unter Substanzverlust auswaschen, da sie in heissem Wasser bedeutend löslich ist und die Löslichkeit nach dem Trocknen beibehält. Im kalten Wasser ist die Silberverbindung löslich genug, dass man im Filtrat immer Silber nachweisen kann. Es wurde daher so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat keine Salpetersäure mehr nachzuweisen war, hierauf das Wasser durch Alkohol verdrängt. Die Verbindung wurde im Dunkelzimmer über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum aufbewahrt. Die Verbindung ist leicht empfindlich und stellt im trockenen Zustande ein bräunliches, flimmerndes Pulver vor, löslich in kalter Natronlauge und Ammoniak unter geringer Bräunung. Die alkalische Lösung wird durch Formaldehyd geschwärzt, aber erst nach drei- bis viertägigem Stehen fällt etwas Silber schwammig aus, giebt man aber nur ein wenig Alkohol hinzu, so fällt das Silber sofort schwammig aus. Die Verbindung ist löslich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, trübt sich etwas beim Zusatz von Salzsäure, wird jedoch beim Erwärmen wieder klar. Rhodanammon, Chromat keine Fällung, ebenso bleibt die ammoniakalische Lösung klar auf Zusatz von Salzsäure. Die mineralsaure Lösung lässt nach halbstündigem Stehen Oxybassorin fallen. Das luftrockene Pulver wurde zur Silberbestimmung im Glühschälchen verascht, in Salpetersäure gelöst und mit $^1/_{10}$ Rhodanammon bestimmt. Die Verbrennung wurde im Porzellanschiffchen vorgenommen.

Resultat der Analyse.

Gefunden:	Ag	C	H
1.	25,5 pCt.	30,74 pCt.	4,65 pCt.
2.	25,48	30,55	4,63
3.	25,35	30,63	4,55

Im Mittel gefunden: Ag 25,44, C 30,66, H 4,61, O 39,29.

Berechnet für $(C_{11}H_{19}O_{10})_2Ag_2O$: Ag 25,29, C 30,91, H 4,45, O 39,34.

Oxybassorinbaryum.

Die Baryumverbindung fällt aus als weisses, fadiges Gerinsel auf Zusatz von Chlorbariumlösung zu Oxybassorinkaliumlösung. Die Verbindung stellt getrocknet eine weisse, spröde Masse dar, leicht pulverisierbar, bei etwa 70° gelb werdend und schon unter 100° sich sehr stark bräunend. Sie ist im kalten Wasser etwas, im heissen ziemlich löslich, in verdünnten Säuren sehr löslich, Schwefelsäure verursacht nur geringe Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet, ebenso Chromat. Ferner ist die Baryumverbindung löslich in warmer 15procentiger Kalilauge unter Gelbfärbung. Neutralisiert man die alkalische Lösung mit Schwefelsäure, so giebt sich die Gegenwart des Baryums nicht mehr kund durch Trübung. Die wie früher weiter behandelte Baryumverbindung wurde in der Platinschale verascht und mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und geglüht.

Resultat der Analyse.

Gefunden:	Ba	C	H
	17,9 pCt.	33,85 pCt.	5,08 pCt.
	17,85	33,9	5,07
	17,76	33,75	5,12

Im Mittel gefunden: Ba 17,84, C 33,89, H 5,09, O 43,18.

Berechnet für $(C_{11}H_{19}O_{10})_2BaO$: Ba 17,68, C 34,06, O 43,35.

Oxybassorinquecksilberoxydul

fällt aus beim Versetzen von Oxybassorinkaliumlösung mit Mercmonitratlösung als weisse Gallerte, welche feucht löslich in Wasser ist, trocken dagegen unlöslich wird in Wasser, kalter Salz- oder Salpetersäure, löslich ist in warmer Salpetersäure. Durch Zusatz von Salzsäure zur salpetersauren Lösung entsteht nur eine weissliche Trübung, beim Erwärmen verschwindend. Durch Schwefelwasserstoff oder Natronlauge wird die salzsaure Lösung nur etwas gebräunt. Die trockene Substanz wird, mit Natronlauge oder Ammoniak überschichtet, schwarz, ebenso an der Luft. Durch Natriumchromat entsteht keine Fällung. Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die abgewogene, lufttrockene Substanz mit Chlornatrium und starker Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und nach und nach kleine Mengen chlorsauren Kalis eingetragen, hierauf auf dem Wasserbade eingedampft, das Sublimat mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit unterphosphoriger Säure als elementares Quecksilber bestimmt.

Gefunden: Hg 37,54 pCt.
„ 38,25

Berechnet für $(C_{11}H_{19}O_{10})_2Hg_2O$: Hg 38,53.

Oxybassorin.

Versetzt man die ursprüngliche alkalische Lösung mit Eisessig, oder auch eine einmal aufgekochte Lösung, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der sich chemisch identisch erweist mit dem schlammigen Niederschlag aus der sauren Lösung der Metallverbindungen.

Das Oxybassorin ist getrocknet eine gelbliche, harte und hornartige Masse, die sich nur schwierig pulverisieren lässt. Schon unter 100° getrocknet bräunt es sich sehr stark. Das Oxybassorin ist nur löslich in warmer Alkalilauge, in kalter Alkalilauge dagegen sehr langsam. Die Verbindung ist äusserst hygroskopisch und lässt sich nur schwer konstant erhalten. Der Körper quillt nicht in Wasser wie das Bassorin.

Resultat der Analyse.

Gefunden:	C	H
1.	40,9 pCt.	6,15 pCt.
2.	41,04	6,4
3.	41,4	6,65
4.	40,85	6,3
5.	40,25	6,43
6.	40,9	6,32

Im Mittel gefunden: C 40,86, H 6,37.

Berechnet für $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$: C 41,25, H 6,25.

Während im Bassorin Wasserstoff zu Sauerstoff im Verhältnis von 1:8 enthalten ist, wurde für das Oxybassorin 1:8,4 berechnet. Die Analyse ergab nur 1:8,3. Leider ist es vermöge der hygroskopischen Natur der Substanz nicht möglich gewesen, bessere Analysenresultate zu erhalten. Allein das kleine Plus an Sauerstoff, welches das Oxybassorin gegenüber dem Bassorin enthält, wird durch die Analyse der Metallverbindung wahrscheinlich gemacht.

Trotz des ausgeprägten Säurecharakters des Oxybassorins ist wohl anzunehmen, dass die Verbindung keine Carboxylgruppen enthält. Wenn man annimmt, dass das Bassorin gemäss seiner Reaktionen alkoholische Hydroxylgruppen und Methylgruppen enthält, so müssten, wollte man Carboxylgruppen im Oxybassorin annehmen, nach den Analysenresultaten auf zweiundzwanzig Kohlen-

stoffatome mindestens zwei Carboxylgruppen kommen. Eine derartige Verbindung müsste aber Wasserstoff zu Sauerstoff im Verhältnis von 1 : 9,66 enthalten, was wohl die Elementaranalyse gezeigt haben würde. Reduziert man die alkalische Lösung des Oxybassorins mit Natriumamalgam, so entsteht eine nicht reduzierende Verbindung, welche sich durch bedeutende Löslichkeit in Alkohol auszeichnet und optisch inaktiv ist. Versuche, welche angestellt wurden, das Molekulargewicht des Oxybassorinkaliums mit Wasser als Lösungsmittel mit dem verbesserten Beckmann'schen Apparat (Siedemethode) zu bestimmen, haben leider zu keinem Resultate geführt, da die Siedepunktserhöhung nur eine geringe war. Es ist deshalb auch die Lösung des Oxybassorinkaliums keine chemische, sondern mechanische, was übrigens mit dem colloïdalen Charakter des Oxybassorins übereinstimmt.

Als hauptsächlichste Resultate der vorliegenden Arbeit möchte ich folgende Punkte zusammenfassend anführen:

I. Die Tragante verschiedenen Ursprungs sind verschieden zusammengesetzt.

II. Die Quantität der Spaltungsprodukte welche bei der Hydrolyse auftreten, ist bei verschiedenen Tragantsorten verschieden.

III. Die künstlich erzeugten Gummisorten enthalten das meiste Wasser und auch die meisten Nährsalze.

IV. Neben Mineralbestandteilen, Wasser, Stärke und Cellulose enthält der Fadentragant ein Polysaccharid sui generis, Bassorin, welches als voll-

ständig unlöslich bezeichnet werden muss, aber kein Arabin.

V. Der Fadentragant zerfällt durch Hydrolisierung in Galactose und Arabinose.

VI. Das Bassorin hat die Elementarzusammensetzung $(C_{11}H_{20}O_{10})^x$.

VII. Durch kalte 30- bis 40procentige Alkalilauge wird das Bassorin in Oxybassorin verwandelt von der Zusammensetzung $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$.

VIII. Das Oxybassorin ist ebenfalls nur in starker Alkalilauge löslich. Das lösliche Kaliumsalz hat den Charakter eines einfachen Zuckers, ist rechts drehend und bildet mit den meisten Metallen unlösliche Verbindungen.

IX. Durch Natriumamalgan in alkalischer Lösung wird das Oxybassorin in einen nicht reduzierenden, optisch inactiven Körper übergeführt.